

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-237097

(43)Date of publication of application : 22.10.1991

---

(51)Int.Cl. C30B 29/48  
C01G 9/00  
C01G 9/08  
C23C 16/00  
C23C 16/30  
C23C 16/48

---

(21)Application number : 02-032579

(71)Applicant : NIPPON STEEL CORP

(22)Date of filing : 15.02.1990

(72)Inventor : FUJITA YUKIHISA  
TERADA TOSHIYUKI  
FUJII SATOSHI  
INAI TORU

---

### (54) PHOTO EXCITED VAPOR GROWTH METHOD

#### (57)Abstract:

PURPOSE: To control the intrusion of impurities and to obtain a thin film having good crystallinity at the time of growing the thin film of zinc sulfide or zinc selenide by irradiating the vicinity of a substrate with a laser beam, etc., and growing a thin film under specified conditions.

CONSTITUTION: A specified amt. of raw gas (organozinc or organoselenium) is supplied to a reaction tube contg. a substrate with hydrogen as a carrier gas. In this case, the reaction tube is controlled to 1Torr to 1atm and the substrate to 15-400°C. The vicinity of the substrate is then irradiated with a laser beam to decompose the raw gas. The substrate is further irradiated with a beam having photon energy higher than the band gap energy of the zinc sulfide or zinc selenide to grow the thin film of zinc sulfide or zinc selenide.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報(A) 平3-237097

⑪ Int. Cl.<sup>9</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)10月22日

C 30 B 29/48  
C 01 G 9/00  
9/08

Z

7158-4G  
7158-4G  
7158-4G※

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全5頁)

⑭ 発明の名称 光励起気相成長方法

⑮ 特 願 平2-32579

⑯ 出 願 平2(1990)2月15日

⑰ 発 明 者 藤 田 恭 久 神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式会社  
第1技術研究所内⑰ 発 明 者 寺 田 敏 行 神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式会社  
第1技術研究所内⑰ 発 明 者 藤 井 智 神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式会社  
第1技術研究所内⑰ 発 明 者 井 内 徹 神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式会社  
第1技術研究所内

⑰ 出 願 人 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号

⑰ 代 理 人 弁理士 田北 嵩晴

最終頁に続く

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

光励起気相成長方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 光励起気相成長方法により硫化亜鉛もしくはセレン化亜鉛の薄膜を成長させる方法において、内部に基板を有する反応管内に、水素をキャリアガスとして所定量の原料ガスである有機亜鉛もしくは有機セレンを供給し、前記反応管内の圧力を1 torr乃至1気圧にし、かつ前記基板を15℃乃至400℃に加熱保持し、さらに、この基板近傍に、前記原料ガスを分解するレーザ光を照射し、かつ前記基板に硫化亜鉛もしくはセレン化亜鉛のバンドギャップエネルギー以上の光子エネルギーを有する光を照射して硫化亜鉛もしくはセレン化亜鉛の薄膜を成長させることを特徴とする光励起気相成長方法。

(2) 原料ガスを分解するレーザとして、有機亜鉛もしくはセレン化亜鉛を所定の強度で直接分解することができるKrFエキシマ・レーザを用いる

ことを特徴とする請求項(1)に記載の光励起気相成長方法。

(3) 原料ガスを分解するレーザとして、有機亜鉛もしくはセレン化亜鉛を多光子吸収により分解できるようにKrFもしくはXeClもしくはXeFの各エキシマ・レーザを光学系で絞って照射することを特徴とする請求項(1)に記載の光励起気相成長方法。

(4) バンドギャップエネルギー以上の光子エネルギーを有する光源として高圧放電灯を用いることを特徴とする請求項(1)、(2)、(3)のうちいずれか1項に記載の光励起気相成長方法。

(5) バンドギャップエネルギー以上の光量としてKrFもしくはXeClもしくはXeFまたはHeCdの各レーザを用いることを特徴とする請求項(1)、(2)、(3)のうちいずれか1項に記載の光励起気相成長方法。

(6) バンドギャップエネルギー以上の光子エネルギーを有する光源として高圧放電灯と、250nm以下の波長を遮断する光学系とを併設して

## 特開平 3-237097(2)

250 nm以下の波長光を遮断することを特徴とする請求項(4)に記載の光励起気相成長方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

この発明はZnS、ZnSe等の薄膜を、有機化合物と結合した亜鉛、亜鉛、セレンを原料とした光励起金属気相成長法により低温で作製する方法に関するものである。

## 〔従来の技術〕

従来ZnS、ZnSeの薄膜を光励起気相成長法により作製する方法として、①第2図に示すように有機化合物と結合しているZn、Seであるジメチル亜鉛、ジメチルセレンを原料ガスとして反応管21内に導入し、キセノンランプ25等のランプ光源またはエキシマ・レーザの光をミラー26で折返して反応管21の窓24からサセプタ22上の基板23に照射してZnSe(ZnS)の薄膜成長を行う方法がある。

またの第3図に示すように有機亜鉛及び水素化物のS、SeであるH<sub>2</sub>S、H<sub>2</sub>Seを原料ガスとして反応管

3

沿うかにいかず流れることがあるが、この気相反応を防止するためには原料ガスの反応管への供給方法が複雑になるという問題がある。

この発明はかかる従来の問題に鑑みてなされたもので簡単な装置により、低温でZnS、ZnSe等の薄膜を成長させることができる光励起気相成長方法を提供することを目的とする。

## 〔課題を解決するための手段〕

上記の目的を達成するために、この発明は光励起気相成長法により硫化亜鉛もしくはセレン化亜鉛の薄膜を成長させる方法において、内部に基板を有する反応管内に、水をキャリアガスとして所定量の原料ガスである有機亜鉛と有機硫族もしくは有機セレンを供給し、前記反応管内の圧力を1 torr乃至1 気圧にし、かつ前記基板を15℃乃至400℃に加熱保持し、さらに、この基板近傍に、前記原料ガスを分解するレーザ光を照射し、かつ前記基板に硫化亜鉛もしくはセレン化亜鉛のバンドギャップエネルギー以上の光子エネルギーを有する光を照射して硫化亜鉛もしくはセレ

5

31内に導入し、例えばArF エキシマ・レーザ35を反応管31の窓からサセプタ32上の基板33に照射して、ZnS、ZnSeの成長を行う方法等(例えば雑誌“Journal of crystal Growth”93(1988)P295-264参照)が知られている。

第4図はこれら従来の作製方法における成長温度-成長速度の関係を示した図で、横軸に成長温度を、縦軸に成長速度をとり、黒丸は光を照射した場合、白丸は光を照射しない場合の成長過程を示している。

## 〔発明が解決しようとする課題〕

上記のような従来の方法においては、いずれも有機原料の場合、第4図から明らかなように、基板温度を約200℃以上になるように昇温しなければ、ZnS、ZnSe等の薄膜は成長しないという問題がある。

また、有機化合物中のZnと水素化物(H<sub>2</sub>S、H<sub>2</sub>Se)からのS、Seの場合、これら上記Znと、SもしくはSeが気相的に反応するために薄膜表面が

4

ン化亜鉛の薄膜を成長させるものであり、原料ガスを分解するレーザとして、有機亜鉛と有機硫族もしくは有機セレンを所定の強度で直接分解することができるArF エキシマ・レーザを用いるかまたは有機亜鉛と有機硫族もしくは有機セレンを多光子吸収により分解できるようにKrF もしくはXeClもしくはXeF の各エキシマ・レーザを光学系で絞って照射するようにしてもよく、さらにバンドギャップエネルギー以上の光子エネルギーを有する光源として高圧放電灯を用いるか、KrF もしくはXeClもしくはXeF またはHeCdの各レーザを用いることも可能であり、バンドギャップエネルギー以上の光子エネルギーを有する光源として高圧放電灯を用いる場合には高圧放電灯と、250 nm以下の波長を遮断する光学系とを併設して250 nm以下の波長光を遮断するようにしてもよい。

## 〔作用〕

上記の手段により、常温から表面状態のすぐれた薄膜を形成することが可能であり、基板表面へのランプの光またはレーザの照射により気化水素

6

## 特開平 3-237097(3)

などの不純物の混入を抑え、結晶性のよい薄膜が成長できる。

## 【実施例】

第1図はこの発明の一実施例であるZnSの薄膜成長装置の主要部の概略を説明する模式図で、同図(a)は一面図、同図(b)は同図(a)を90°回転した場合の側面図である。

第1図において、1は反応管、2はこの反応管1内に配設されたサセプタで、このサセプタ2上に基板3がある。この反応管1の側面からジメチル亜鉛とジメチル硫黄の原料ガスを供給し、原料ガス分解用の光源として波長193nmのArFエキシマ・レーザ発振器8からのレーザを、基板3上に平行になるようにシリンドリカルレンズ等の光学系9を透過して反応管1の窓4から照射して、原料ガスを分解する。また、このArFエキシマ・レーザは直接基板3に照射すると、原料ガスが分解して基板の表面が荒れるので、基板3には当てないように、基板3の上面10に平行に照射する。

7

を基板に照射することができる。その際、これら光源のエネルギーが250nm以下の波長の光が強い場合はこの光を透過するフィルタ等の光学系を併用すればよい。

以上の実施例においては、ZnSの薄膜成長を行う例について述べたが、ZnSeの場合においても、原料ガスをジメチル硫黄に置き換えれば可能であることは勿論である。

## 【発明の効果】

以上述べたように、この発明によれば、原料ガスへのエキシマ・レーザの照射により15℃程度の低温から薄膜を成長させることができる。そして、低温で成長すれば、ZnS、ZnSeに対するドーピングの制御が容易になる。

また、基板表面へのランプの光またはレーザの照射により、レーザで原料ガスを分解するだけに比較して炭化水素等の不純物の混入を抑え、結晶性のよい薄膜を形成することができる。それによって炭化水素のすぐれた薄膜を低温で形成することができる。

9

さらに、超高压水銀灯5は2n3のバンドギャップエネルギー以上の波長をもち、かつ、有機亜鉛、有機硫黄、有機セレンの吸収が少ないようなものであり、この光をミラー7で折返して、反応管1の窓4から基板3へ照射する。これは、半導体素子にバンドギャップエネルギー以上の光を照射すると、半導体素子内のキャリアが励起されて、表面の反応に変化が生じ、低温でも炭化水素などの不純物の混入を抑えて、薄膜を成長させることができるからである。

この実施例においては、基板2は15℃から400℃に加熱する。

また、実施例ではArFエキシマ・レーザを用いたが、これにかえてKrF、XeCl、XeFの各エキシマ・レーザでもかまわない。但し、この場合には、有機金属の吸収がないが、光を2つ同時に送る2光子吸収によってガスを分解する。

さらに、バンドギャップ以上の波長をもつ光源として超高压水銀ランプにかえて、キセノンランプまたはKrF、XeCl、XeFの各エキシマ・レーザなど

8

## 4. 図面の簡単な説明

第1図はこの発明の一実施例であるZnSの薄膜成長装置の主要部の概略を説明する模式図で、同図(a)は一面図、同図(b)は同図(a)を90°回転した場合の側面図、第2図、第3図は従来のZnSeの薄膜を成長させる気相成長装置の概略を示す模式図、第4図はこれら従来の作製方法における成長温度-成長速度の関係を示した図である。

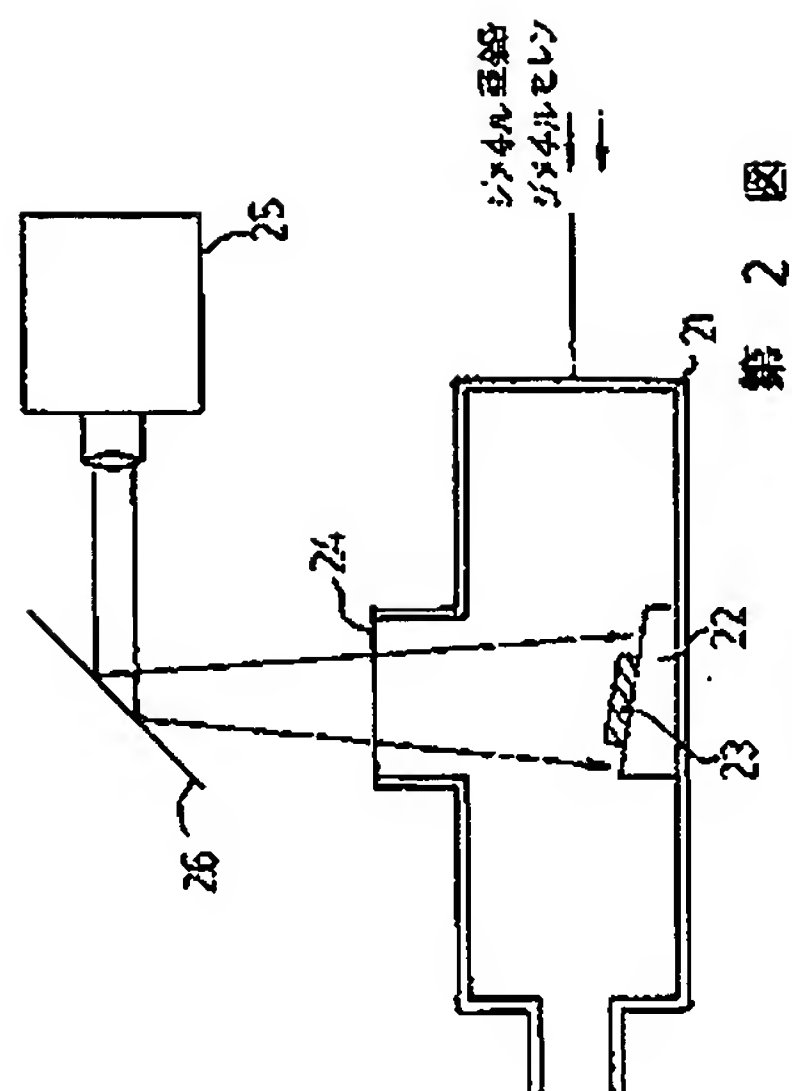
図中、

- 1, 21, 31: 反応管
- 2, 22, 32: サセプタ
- 3, 23, 33: 基板
- 4, 5, 24, 34: 窓
- 6: 超高压水銀灯
- 7, 26: ミラー
- 8, 36: ArFエキシマ・レーザ
- 9: 光学系
- 10: 基板の上面

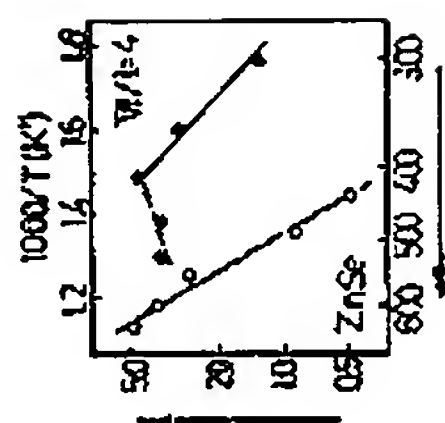
代理人 弁理士 田 北 満 昭

10

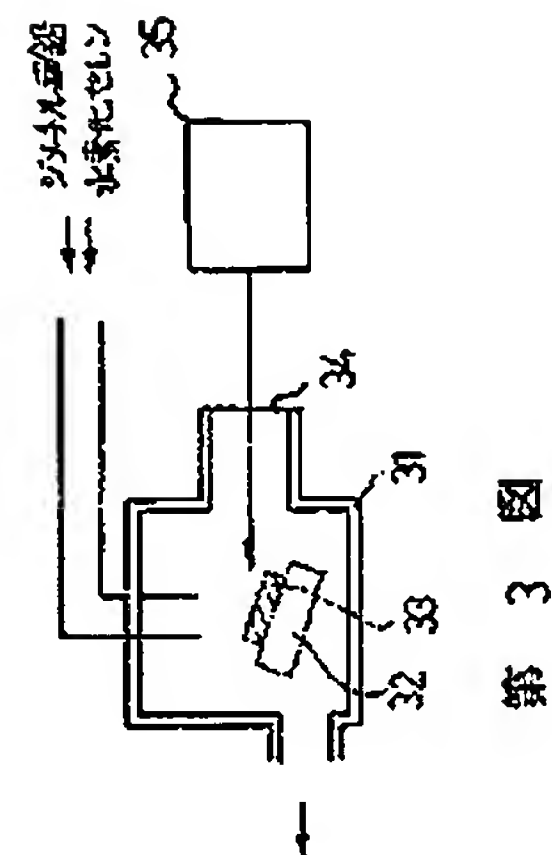
特開平 3-237097(4)



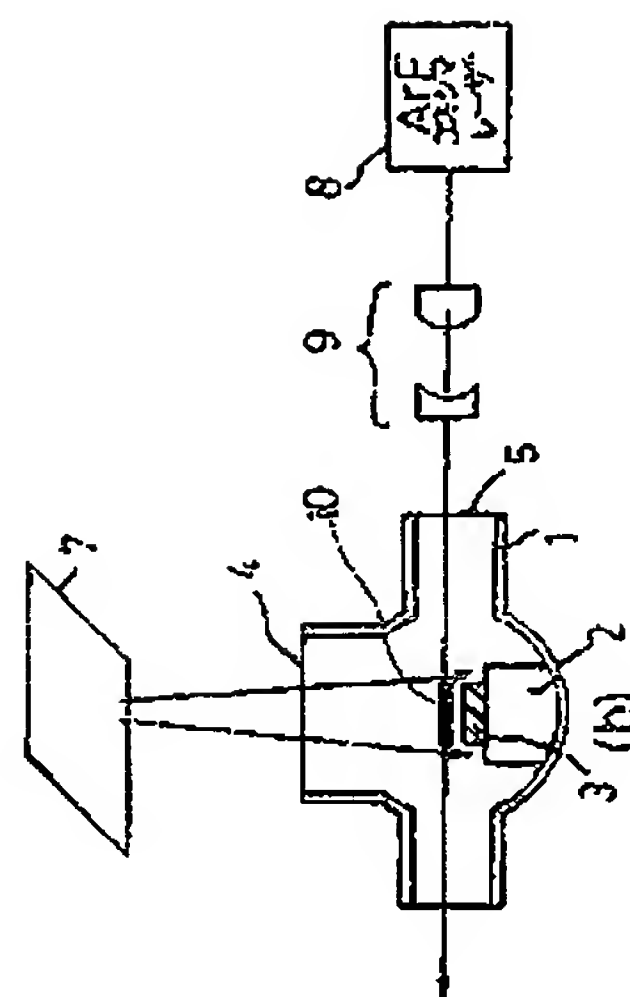
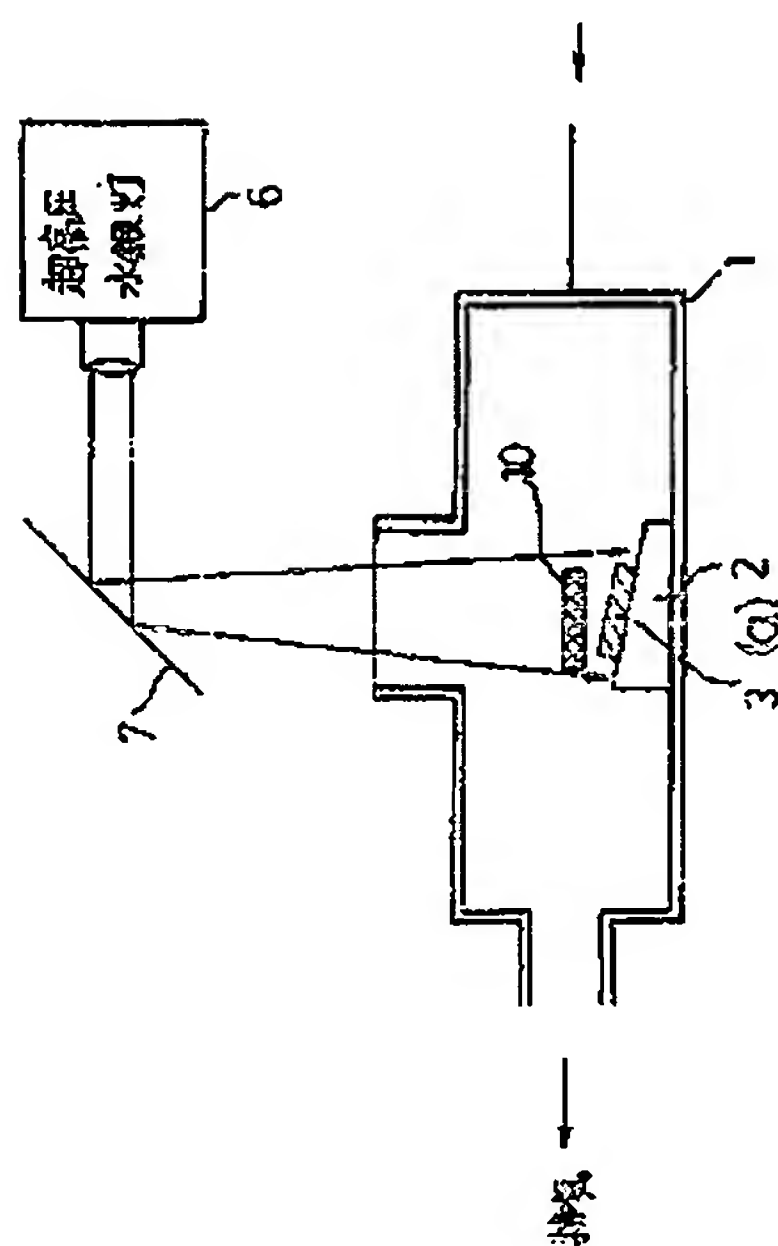
第 2 図



第 4 図



第 3 図



第 1 図

特開平 3-237097(5)

第1頁の続き

⑥Int.Cl.<sup>5</sup>

C 23 C 16/00  
16/30  
16/48

識別記号

庁内整理番号

8722-4K  
8722-4K  
8722-4K